

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

PCT

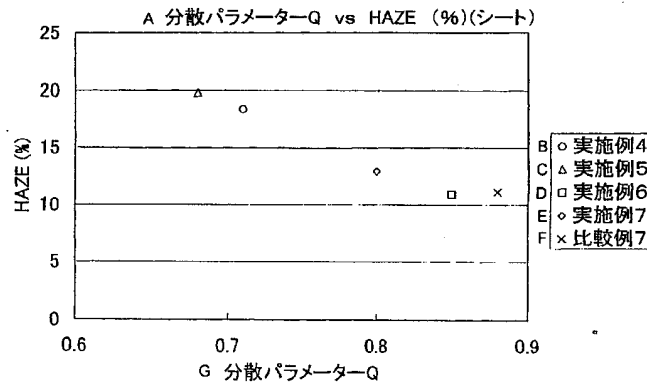
(10) 国際公開番号
WO 2004/101273 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B32B 27/00 千1000011 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006701
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 12 日 (12.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-140957 2003 年 5 月 19 日 (19.05.2003) JP
特願2003-207590 2003 年 8 月 14 日 (14.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) [JP/JP];
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北野 善弘 (KI-TANO, Yoshihiro) [JP/JP]; 千2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 菊地 淳 (KIKUCHI, Atsushi) [JP/JP]; 千2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 山田 俊樹 (YAMADA, Toshiaki) [JP/JP]; 千2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 埴田 実佐 (HANITA, Misa) [JP/JP]; 千2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP).

/続葉有/

(54) Title: MULTILAYER STRUCTURE FOR PACKAGING

(54) 発明の名称: 包装用多層構造体



A...DISPERSION PARAMETER Q VS HAZE (%) (SHEET)
 B...EXAMPLE 4
 C...EXAMPLE 5
 D...EXAMPLE 6
 E...EXAMPLE 7
 F...COMPARATIVE EXAMPLE 7
 G...DISPERSION PARAMETER Q

(57) Abstract: A multilayer structure which comprises at least an inner layer, an outer layer, and an interlayer. Important features thereof reside in that the interlayer has a sea-island structure which comprises a resin (A) constituting the sea part and a functional resin (B) constituting the island part and which gives an interlayer section in which the area of the sea part accounts for 80% or smaller, and that the inner and outer layers comprise a resin having adhesion to the resin (A). Thus, adhesion between the layers can be improved without disposing a special adhesive layer between the interlayer, which has functions such as gas-barrier properties, and each of the inner and outer layers. In addition, transparency also can be improved.

(57) 要約: 本発明の包装用多層構造体は、少なくとも内外層と中間層とから形成され、該中間層は、海部分を構成する樹脂Aと島部分を構成する機能性樹脂Bとからなり、且つ中間層の断面における海部分の占有面積が80%以下である海島構造を有していると共に、内外層が上記樹脂Aに対して接着性を有する樹脂から成ることが重要な特徴であり、これによりガスバリアー性等の機能性を有する中間層と内外層と

/続葉有/



(74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号日本酒造会館 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

包装用多層構造体

技術分野

本発明は、ガスバリアー樹脂層等の機能性樹脂層を中間層として有する包装用多層構造体に関する。

背景技術

ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂は、成形性、透明性、機械的強度、耐薬品性などの特性に優れており、また酸素等のガスバリアー性も比較的高く、このため、フィルム、シート、ボトルなどの包装材料として種々の分野で使用されている。

また、上記のような包装材料のガスバリアー性を高めるために、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物やポリアミド等のガスバリアー材からなる機能性樹脂層を、内外層の間の中間層として有する包装材料も提案されているが、このような包装材料は、内外層を構成する樹脂（例えばポリエステル樹脂）と中間層を構成する機能性樹脂との接着強度が低いため、層間剥離を生じ易いという問題がある。

従って、機能性樹脂層を内外層の間の中間層として設けた包装用の多層構造体においては、一般に、機能性樹脂層と内外層との間に接着層を設けることにより接着強度を高め、層間剥離を抑制することが行われている。

例えばポリエステル樹脂層（内外層）とオレフィン・酢酸ビニル共重合体ケン化物層（機能性樹脂層）との間に、不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性されたグラフト変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体層（接着剤層）が設けられている積層体が知られている（特開昭62-158043号公報）。

またポリエステル樹脂にガスバリアー性樹脂を混合し、ポリエステル樹脂粒子とガスバリアー性樹脂粒子の10 μ 以下の粒子の量が10%以下である混合樹脂

層を有する多層容器が提案されており、かかる多層容器によれば、透明性を低下させることなく層間接着性を向上させることができることが記載されている(特公平8-25220号公報)。

発明の開示

しかしながら、上記特開昭62-158043号公報に記載された積層体に代表されるように、内外層と機能性樹脂層との間に接着層を設ける場合には、接着層形成のための押出機が必要となり、生産コストの増大等を招いてしまう。

また上記特公平8-25220号公報に記載されているように、ガスバリアー性樹脂とポリエステル樹脂が混合された混合層において、各樹脂が粗混合の状態で存在すると、ガスバリアー性樹脂の有するガスバリアー性能が有効に発現されず、しかも混合層の機械的強度に劣るようになる。

従って本発明の目的は、ガスバリアー性等の機能性を有する中間層と内外層との間に格別の接着層を設けることなしに、層間の接着性が向上した包装用多層構造体を提供することである。

また本発明の他の目的は、ガスバリアー性などの機能を効率よく発現し得ると共に、透明性にも優れた包装用多層構造体を提供することである。

本発明によれば、少なくとも内外層と中間層とから形成され、該中間層は、海部分を構成する樹脂Aと島部分を構成する機能性樹脂Bとから成り、且つ中間層の断面における海部分の占有面積が80%以下である海島構造を有しているとともに、内外層が上記樹脂Aに対して接着性を有する樹脂から成ることを特徴とする包装用多層構造体を提供される。

本発明においては、

1. 前記島部分が、下記式(1)及び(2)

$$r = \sum_{i=1}^n r_i / n \quad \cdots (1)$$

$$Q = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i \cdot \ln Q_i}{\ln (1/n)} \quad \cdots (2)$$

但し、 r_i はドメイン径、 n はドメイン数を示し、ドメイン径 r_i はドメインの短径 a_i 、ドメインの長径 b_i として $r_i = (a_i + b_i) / 2$ であり、

$$Q_i = \pi (r_i / 2)^2 / (\sum_{i=1}^n \pi (r_i / 2)^2) \text{ をそれぞれ表す、}$$

で表わされる、平均ドメイン径 r が $3.5 \mu\text{m}$ 未満且つ分散パラメータ Q が 0.68 より大きいこと、

2. 前記樹脂Aがポリエステルであること、
 3. 前記機能性樹脂Bがガスバリアー性樹脂であること、
 4. 前記中間層が酸素吸収能を有すること、
 5. 前記機能性樹脂Bが酸化性有機成分及び触媒を含有すること、
 6. 前記酸化性有機成分が樹脂Aから成る海部分に存在しないこと、
 7. 前記機能性樹脂Bが樹脂Aに対して相対的に高い溶融粘度を有するものであること、
- が好ましい。

本発明においては、中間層が、内外層を形成する樹脂と接着性を有する樹脂Aと機能性樹脂Bとからなっているととも、該樹脂Aを海部分、機能性樹脂Bを島部分とし、且つ中間層の任意の断面における海部分の占有面積の割合(以下、単に面積%ということがある)が 80% 以下となっている海島分散構造を有していることが重要な特徴であり、これにより、機能性樹脂Bの特性を十分に発現すると同時に、優れた層間接着性を確保することが可能となるものである。

すなわち、本発明の包装用多層構造体では、内外層を形成する樹脂と接着性を有する樹脂Aが海部分として中間層中に存在しているため、かかる中間層は内外層に対して優れた層間接着性を示す。また、このような中間層中には、機能性樹脂Bが島部分として分散しており、しかも海部分は 80 面積%以下に制限されて

いるため、機能性樹脂Bが有するガスバリアー性等の機能性にも優れている。

例えば、内外層を形成する樹脂と接着性を有する樹脂Aが使用されていたとしても、該樹脂Aが海部分として存在していない場合には、内外層と中間層との層間接着性が低下してしまう。また、該樹脂Aが形成している中間層中の海部分が80面積%よりも多くなると、機能性樹脂Bが有するガスバリアー性等の特性が十分に発現しなくなってしまう。

また本発明においては、機能性樹脂Bから成る島部分の上記式(1)で表す(未延伸部分の)平均ドメイン径が $3.5\mu\text{m}$ 未満であり、且つ上記式(2)で表す分散パラメータQが0.68より大きいこと、すなわち機能性樹脂Bから成る島部分が比較的小さな粒径でしかも狭い粒度分布で海部分に存在することにより、機能性樹脂Bが有するガスバリアー性等の機能を十分に発揮し得ると共に、優れた透明性を有することが可能になるのである。この分散パラメータQは、 $Q=1$ のとき島部分のドメイン径が単分散、すなわちQが1に近いほど島の大きさが均一であることを示している。

図1は、本発明の多層構造体シートの分散パラメータQと、この多層構造体シートを縦・横、3倍×3倍に延伸したシートのヘイズ(%)との関係を示す図であり、この図1から明らかなように、島部分の粒度分布を示す分散パラメータQが1に近いほど、ヘイズが小さくなり、透明性が向上していることが理解される。一般に透明性の要求される包装用多層構造体、特にボトルの場合ではヘイズは20%以下であることが望ましく、図2から明らかなように、本発明の多層構造体では分散パラメータQが0.68付近で20%よりも小さいヘイズになり、満足し得る透明性が確保されることが明らかである。

また島部分の平均ドメイン径は後述するように、島部分を構成する機能性樹脂Bの特性を十分に発揮させると共に機械的強度を向上させるために $3.5\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、島部分が平均ドメイン径 $3.5\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $3\mu\text{m}$ でしかも狭い粒度分布で存在することにより、透明性、ガスバリアー性等の機能、機械的強度等のすべてを兼ね備えることが可能となるのである。

更に本発明では、機能性樹脂Bが、酸化性有機成分及び触媒を含有するものである場合には、この酸化性有機成分が機能性樹脂Bの島部分のみ存在し、樹脂A

から成る海部分に存在しないことが、透明性を向上させる上で特に望ましい。

図3は、機能性樹脂Bとして、ポリアミド樹脂、酸化性有機成分、遷移金属触媒を予め2軸混練して成る酸素吸収性樹脂組成物と、樹脂Aとしてポリエステル樹脂を用い、これらを50:50重量比でドライブレンドして成形した射出シートの子顕微鏡写真を模式的に表した図であり、図4は、ポリエステル樹脂(樹脂A)と、酸素吸収性樹脂組成物(機能性樹脂B)を構成するポリアミド樹脂、酸化性有機成分、遷移金属触媒の4種を一緒に2軸混練したブレンド物より成形した射出シートの子顕微鏡写真を模式的に表した図である。

図3及び図4では、いずれもポリエステル樹脂の海部分(a)の中に酸素吸収ガスバリアー性樹脂組成物の島部分(b)から成る海島構造が形成されていることがわかるが、図3では酸化性有機成分(c)が、ポリアミド樹脂から成る島部分にのみに存在しているのに対し、図4では、酸化性有機成分が島部分のみならず、海部分のポリエステル樹脂中にも存在していることがわかる。

図5は、図3及び図4に示した押出シートを縦・横、3倍×3倍に延伸したシートの子顕微鏡写真をそれぞれ示す図である。この図5から明らかなように、酸化性有機成分が島部分にのみ存在するシート(図3)では、ヘイズは約12%程度であり、透明性に優れていることが解る。これに対して図4に示した酸化性有機成分が島部分のみならず海部分にも存在しているシートでは、ヘイズは60%を超えており、透明性が顕著に劣っていることが明らかである。酸化性有機成分の状態によりヘイズがこのように上昇するのは、本発明で用いられる酸化性有機成分が、島部分だけでなく海部分にも存在することにより、光の散乱点が増加するためであると考えられ、さらに、この酸化性有機成分と海部分であるポリエステル樹脂との相溶性が良くないため、海部分に存在する酸化性有機成分が、光の散乱を引き起こす粒径で存在していることもヘイズを上昇させる要因になっていると考えられる。

図面の簡単な説明

図1は、分散パラメータQとヘイズとの関係を表す図である。

図 2 は、分散パラメータ Q とヘイズとの関係を表す図である。

図 3 は、ポリエステル樹脂（樹脂 A）と、酸化性有機成分及び遷移金属触媒及びポリアミド樹脂から成る機能性樹脂 B のドライブレンド物から成るシートの電子顕微鏡写真を模式的に表した図である。

図 4 は、ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂、酸化性有機成分、遷移金属触媒の 4 種を一緒に混合したブレンド物から成るシートの電子顕微鏡写真を模式的に表した図である。

図 5 は、図 3 及び図 4 のシートを縦・横 3 倍 × 3 倍に延伸したシートのヘイズを示す図である。

図 6 は、本発明の包装用多層構造体の層構成の代表例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

図 6 は、本発明の包装用多層構造体における層構成の代表例を示すものであり、この図 6 から明らかな通り、内層 1 a、外層 1 b の間に中間層 2 が設けられた 3 層構成となっており、内外層 1 a、1 b と中間層 2 との間には、両者を接着させるための接着層は存在していない。

（内外層 1 a、1 b）

本発明において、内外層 1 a、1 b を構成する樹脂としては、カップやボトル等の容器に從來から使用されている樹脂を制限なく使用することができるが、一般的には、成形性、透明性等の点でオレフィン樹脂やポリエステル樹脂を使用することができる。

オレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、線状超低密度ポリエチレン（LVLDPE）等のポリエチレンや、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリブテンー 1、エチレンーブテンー 1 共重合体、プロピレンーブテンー 1 共重合体、エチレンープロピレンーブテンー 1 共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）等を挙げることができる。

また、ポリエステル樹脂は、本発明では最も好適に使用されるものであり、特

に二軸延伸ブロー成形が可能であり且つ結晶化が可能なものが好ましく、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の熱可塑性ポリエステルや、これらのポリエステルとポリカーボネートやアリレート樹脂等のブレンド物を用いることができる。本発明においては、エステル反復単位の大部分（一般に80モル%以上）がエチレンテレフタレート単位であり、ガラス転移点（ T_g ）が50乃至90℃、特に55乃至80℃であり、且つ融点（ T_m ）が200乃至275℃、特に220乃至270℃のポリエチレンテレフタレート（PET）系ポリエステルが好適である。

また、PET系ポリエステルとしては、ホモポリエチレンテレフタレートが最適であるが、エチレンテレフタレート単位の含有量が上記範囲内にある共重合ポリエステルも好適に使用することができる。

かかる共重合ポリエステルにおいて、テレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；等の1種又は2種以上の組み合わせを例示することができ、エチレングリコール以外のジオール成分としては、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の1種又は2種以上が挙げられる。

内外層1a, 1bを構成する樹脂は、少なくともフィルムを形成し得るに足る分子量を有しているべきであり、例えば上述したポリエステルにおいては、その固有粘度（ $I.V$ ）が、0.6乃至1.40dl/g、特に0.63乃至1.30dl/gの範囲にあるのがよい。

また、内層1aと外層1bは、中間層の海部分を構成する樹脂Aに対し接着性を有する限り、同種の樹脂で形成されている必要はなく、例えば外層1bを上述したポリエステルで形成し、内層1aを後述するガスバリアー性樹脂等の機能性樹脂で形成することも勿論可能である。

更に内外層1a, 1b中には、必要により、滑剤、改質剤、顔料、紫外線吸収剤等が配合されていてよい。

(中間層 2)

中間層 2 は、図 6 から明らかな通り、樹脂 A を海部分 (すなわちマトリックス) とし、機能性樹脂 B を島部分とする海島分散構造を有している。

[機能性樹脂 B]

機能性樹脂 B としては、例えばガスバリアー性樹脂を使用することができる。ガスバリアー性樹脂の代表的なものは、エチレンービニルアルコール共重合体であり、例えば、エチレン含有量が 20 乃至 60 モル%、特に 25 乃至 50 モル%のエチレンー酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が 96% 以上、特に 99 モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が好適である。このエチレンービニルアルコール共重合体 (エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物) は、フィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、フェノール/水の重量比が 85/15 の混合溶媒中、30℃で測定して 0.01 dl/g 以上、特に 0.05 dl/g 以上の固有粘度を有することが望ましい。

また、エチレンービニルアルコール共重合体以外のガスバリアー性樹脂の例としては、例えば、ナイロン 6、ナイロン 6・6、ナイロン 6/6・6 共重合体、メタキシリレンジアジパミド (MXD6)、ナイロン 6・10、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 13 等のポリアミドを挙げることができる。これらのポリアミドの中でも、炭素数 100 個当りのアミド基の数が 5 乃至 50 個、特に 6 乃至 20 個の範囲にあるものが好適である。

これらのポリアミドもフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、例えば、濃硫酸 (濃度 1.0 g/dl) 中、30℃で測定した相対粘度が 1.1 以上、特に 1.5 以上であることが望ましい。

更に、これらの中でも、末端アミノ基量が 40 eq/10⁶ g 未満のメタキシリレンジアジパミドは酸化機能性に優れるため、後述する遷移金属触媒と共に用いて機能性樹脂 B に、すなわち、中間層に酸素吸収能を持たせて酸素の吸収捕捉を行うことが可能となる。

また、上述した機能性樹脂 B として使用されるガスバリアー性樹脂に酸素吸収性を持たせるために、すなわち、中間層に酸素吸収能を持たせるために、酸化性有機成分及び遷移金属触媒 (酸化触媒) を中間層に配合することもできる。すな

わち、酸化性有機成分を酸化させることにより、酸素を吸収捕捉し、ガスバリアー性樹脂の酸素バリアー機能を高めるものであり、遷移金属触媒は、酸化性重合体の酸化を促進させるために配合される。これらの酸化性有機成分及び遷移金属触媒も機能性樹脂Bと共に島状に分散される。

この場合は、酸化有機成分と遷移金属触媒によって酸素の吸収捕捉が行われるため、ガスバリアー性樹脂の酸化劣化が防止され、層間の剥離、ガスバリアー性の低下等が防止され、この好適な例としては、末端アミノ基量が $40 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$ 以上のメタキシリレンジアジパミドと、酸化性有機成分及び遷移金属触媒を用いて機能性樹脂Bとすることが挙げられる。

ガスバリアー樹脂に配合される酸化性有機成分としては、エチレン系不飽和基含有重合体を挙げることができる。すなわち、この重合体は、炭素-炭素二重結合を有しており、この二重結合部分が酸素により容易に酸化され、これにより酸素の吸収捕捉が行なわれる。

このようなエチレン系不飽和基含有重合体は、例えば、ポリエンを単量体として誘導される。ポリエンの適当な例としては、これに限定されるものではないが、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン；1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4, 5-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2, 2-ノルボルナジエン等のトリエン、クロロプレンなどを挙げることができる。

すなわち、上記ポリエンの単独重合体、或いは上記ポリエンを2種以上組み合わせ若しくは他の単量体と組み合わせてのランダム共重合体、ブロック共重合体等を酸化性重合体として用いることができる。また、上記ポリエンと共重合させる他の単量体としては、炭素数が2乃至20の α -オレフィン、例えばエチレン、

プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－トリデセン、１－テトラデセン、１－ペンタデセン、１－ヘキサデセン、１－ヘプタデセン、１－ノナデセン、１－エイコセン、９－メチル－１－デセン、１１－メチル－１－ドデセン、１２－エチル－１－テトラデセン等を例示することができ、また、これら以外にも、スチレン、ビニルトリエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどを用いることもできる。

本発明においては、上述したポリエンから誘導される重合体の中でも、ポリブタジエン（ＢＲ）、ポリイソプレン（ＩＲ）、天然ゴム、ニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、クロロプレンゴム、エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ＥＰＤＭ）等が好適であるが、勿論、これらに限定されない。また、そのヨウ素価は、１００以上、特に１２０～１９６程度であるのがよい。

また、上述したエチレン系不飽和基含有重合体以外にも、それ自体酸化されやすい重合体、例えばポリプロピレン、エチレン・酸化炭素共重合体なども酸化性有機成分として使用することができる。

本発明においては、成形性等の見地から、上述した酸化性重合体やその共重合体の４０℃での粘度は１乃至２００Ｐａ・ｓの範囲にあることが好適である。

また、これらの酸化性重合体或いはその共重合体からなる酸化性有機成分は、ガスバリアー性樹脂１００重量部当り１乃至１５重量部、特に２乃至１０重量部の量で使用する事が好ましい。

上述した酸化性有機成分と共に使用される遷移金属触媒において、遷移金属としては、鉄、コバルト、ニッケル等の周期律表第Ⅷ族金属が好適であるが、他に銅、銀等の第Ⅰ族金属、錫、チタン、ジルコニウム等の第Ⅳ族金属、バナジウム等の第Ⅴ族金属、クロム等の第Ⅵ族金属、マンガン等の第Ⅶ族金属等であってもよい。これらの中でも特にコバルトは、酸素吸収性（酸化性有機成分の酸化）を著しく促進させ、本発明の目的に特に適している。

遷移金属触媒は、一般に、上記遷移金属の低価数の無機塩、有機塩或いは錯塩

の形で使用される。

無機塩としては、塩化物などのハライド、硫酸塩等のイオウのオキシ塩、硝酸塩などの窒素のオキシ酸塩、リン酸塩などのリンオキシ塩、ケイ酸塩等が挙げられる。

有機塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩などが挙げられるが、本発明の目的にはカルボン酸塩が好適である。その具体例としては、酢酸、プロピオン酸、イソプロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキン酸、リンデル酸、ツズ酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ギ酸、シュウ酸、スルファミン酸、ナフテン酸等の遷移金属塩を挙げることができる。

また、遷移金属の錯体としては、 β -ジケトンまたは β -ケト酸エステルとの錯体が挙げられる。 β -ジケトンや β -ケト酸エステルとしては、例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、1, 3-シクロヘキサジオン、メチレンビス-1, 3-シクロヘキサジオン、2-ベンジル-1, 3-シクロヘキサジオン、アセチルテトラロン、パルミトイルテトラロン、ステアロイルテトラロン、ベンゾイルテトラロン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-ベンゾイルシクロヘキサノン、2-アセチル-1, 3-シクロヘキサジオン、ベンゾイル-p-クロルベンゾイルメタン、ビス(4-メチルベンゾイル)メタン、ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセトン、トリベンゾイルメタン、ジアセチルベンゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタン、パルミトイルベンゾイルメタン、ラウロイルベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、ビス(4-クロルベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセチルフェニルメタン、ステアロイル(4-メトキシベンゾイル)メタン、ブタノイルアセトン、ジステアロイルメタン、ステアロイルアセトン、ビス(シクロヘキサノイル)メタン及びジピバロイルメタン等を用いることができる。

本発明において、上記の遷移金属触媒は、ガスバリアー性樹脂当り金属換算量

で10乃至1000ppm、特に50乃至500ppmの量で配合されているのがよい。

また、本発明において、前述した酸化性有機成分は、それ自体酸化されやすいものであり、酸化されることにより酸素をトラップする機能を有している。従って、このような酸化性有機成分を触媒と共に機能性樹脂Bとして使用することもできる。特に、内外層1a、1bがポリエチレンテレフタレート等のポリエステルにより形成されている場合には、内外層1a、1b自体が比較的高いガスバリア性を有しているため、酸化性有機成分を触媒と共に機能性樹脂Bとして使用することにより、十分に高い酸素遮断性を確保することができる。

尚、上述した中間層の機能性樹脂Bとしてガスバリアー性樹脂を用い、酸化性有機成分及び遷移金属触媒（酸化触媒）を配合する方法としては、機能性樹脂Bのガスバリアー性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属触媒（酸化触媒）を、直接樹脂Aにブレンドして中間層とする方法や、上記機能性樹脂Bと樹脂Aを予め二軸押出機により混練・ペレタイズし、このペレットを中間層用押出機のホッパーに供給して中間層とする方法もあるが、前者の場合では、樹脂Aから成る海部分にガスバリアー性樹脂（機能性樹脂B）、酸化性有機成分及び遷移金属触媒がそれぞれ分散され、また後者の場合にも樹脂Aから成る海部分に酸化性有機成分及び／又は遷移金属触媒の一部が存在する場合もあるので、前述した通り、酸化性有機成分を樹脂Aから成る海部分に存在させないためには、上記ガスバリアー性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属触媒を、二軸押出機を用いて脱気しながらストランド状樹脂組成物とし、このストランド状樹脂組成物をペレット状とした後、樹脂Aとドライブレンドして中間層用押出機のホッパーに供給して中間層とすることが望ましい。

[樹脂A]

本発明において、中間層2の海部分を構成する樹脂A（以下、マトリックス樹脂と呼ぶ）としては、内層1a或いは外層1bを構成する樹脂に対して接着性を有するものが使用される。

すなわち、従来から接着剤層形成用の接着剤樹脂として使用されているもの、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸、或いは、これらカ

ルボン酸の無水物、アミド、エステル等によりグラフト変性されたグラフト変性オレフィン樹脂などをマトリックス樹脂Aとして使用することができる。このようなグラフト変性オレフィン樹脂において、グラフト変性すべきオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α オレフィン共重合体等が好ましい。また、このようなグラフト変性オレフィン樹脂以外にも、例えば、エチレン-アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、共重合ポリエステル、共重合ポリアミド等を接着性樹脂として使用することができる。

これらの接着性樹脂では、接着性の見地から、カルボニル基 ($>C=O$) を主鎖又は側鎖に1乃至100meq/100g樹脂、特に10乃至100meq/100g樹脂の量で含有していることが好ましい。

また、本発明では、内層1a或いは外層1bを形成している樹脂をマトリックス樹脂Aとして使用することもできる。すなわち、このような樹脂は当然内外層1a, 1bに対する親和性が高く、良好な接着性を示すからである。

例えば、内外層1a, 1bがポリエステルで形成されている場合には、樹脂Aとしてポリエステルを使用することができる。このような内外層1a, 1bを形成している樹脂をマトリックス樹脂Aとして使用する場合には、少ない種類の樹脂材料で包装用多層構造体を製造することができ、生産工程の簡略化、生産コストの低減化等の点で極めて有利である。

[海島分散構造]

既に述べた通り、本発明の包装用多層構造体では、中間層2は、マトリックス樹脂Aを海部分とし、機能性樹脂Bを島部分とする海島分散構造を有している。このような海島分散構造により、格別の接着剤層を設けることなく、中間層2と内外層1a, 1bとの層間接着性を向上させ、同時に酸素バリアー性等の機能性を十分に発揮させることができる。

すなわち、海部分を構成するマトリックス樹脂Aは、内外層1a, 1bに対して接着性を有しているため、中間層2と内外層1a, 1bとの層間接着性が高められる。また、島状に分散している機能性樹脂Bによって、該樹脂Bが有するガスバリアー性等の機能性が発揮される。特に本発明では、機能性樹脂Bが島状に

分散し、島状に分散している機能性樹脂Bが、それぞれ独立してマトリックス樹脂A中に封じ込められているため、例えば水分によるガスバリアー性の低下も有効に回避され、長期間にわたって安定した特性が発揮される。

マトリックス樹脂Aと機能性樹脂Bから成る2成分ブレンド物の相構造は、熔融粘度、組成、混合方法、そしてスクリュウ形状、回転数、温度などの成形条件に依存する。これらの中で特に重要なのは熔融粘度と組成である。

まず熔融粘度においては、上記のような海島分散構造を形成させるためには、機能性樹脂Bがマトリックス樹脂Aに対して相対的に高い熔融粘度を有するように、マトリックス樹脂Aと機能性樹脂Bとを組み合わせることが好ましい。すなわち、上述した中間層2を形成するためには、押出機中でマトリックス樹脂Aと機能性樹脂Bとを熔融混合するが、この際、熔融粘度の高い方が島部分を形成し、熔融粘度の低い方が海部分を形成し易くなるからである。従って、本発明においては、機能性樹脂Bは、マトリックス樹脂Aよりも高い熔融粘度を有していることが好ましい。

また、上記のような熔融混合に際しては、一般に、多量の成分が海部分となり、少量の成分が島部分となる傾向がある。従って、目的とする海島構造を達成するには、上記の熔融粘度と組成の兼ね合いを考慮する必要があるが、本発明においては、海部分を形成するマトリックス樹脂Aを20重量%以上使用することが、上述した海島分散構造を形成するために好適である。また後述するように島部分の平均ドメイン径を3.5 μm 未満とするためには、機能性樹脂Bを20乃至50重量%、すなわちマトリックス樹脂Aを50乃至80重量%の範囲で使用することが望ましい。

また、本発明において、マトリックス樹脂Aにより形成される海部分は、中間層の任意の断面において、占有面積が80%以下、好ましくは70%以下とすることが必要である。すなわち、このような海部分が必要以上に多量に存在すると、機能性樹脂Bにより形成される島部分が少なくなってしまうため、ガスバリアー性等の機能性樹脂Bの特性が十分に発揮されなくなってしまうからである。

更に、本発明においては、機能性樹脂Bにより形成される島部分は、その長径の平均が0.1乃至50 μm 、特に0.3乃至30 μm の範囲にあることが好まし

いが、最も好適には、下記式 (1)

$$r = \sum_{i=1}^n r_i / n \quad \dots (1)$$

但し、 r_i はドメイン径、 n はドメイン数を示し、ドメイン径 r_i はドメインの短径 a_i 、ドメインの長径 b_i として $r_i = (a_i + b_i) / 2$ で表す、で表される平均ドメイン径が3.5 μm 未満となるように粒径コントロールされていることが、ガスバリアー性等の機能性樹脂Bの特性を十分に発揮し且つ透明性等を確保する上で好ましい。島部分の粒径があまり大きいと、ガスバリアー性等の機能や機械的強度が低下するおそれがある。

このような粒径コントロールは、樹脂Aと機能性樹脂Bの混合比率、機能性樹脂Bが酸化性有機成分及び遷移金属触媒を含有するものである場合には機能性樹脂B中の酸化性有機成分の配合量等の組成、熔融混合に際しての熔融粘度、混合時間、剪断速度、熔融温度等の混合条件を調整することにより行うことができる。

例えば、樹脂Aと機能性樹脂Bの混合比率は上述したように、重量比で、A : B = 80 : 20乃至50 : 50の範囲にあることが好ましく、また酸化有機成分として無水マレイン酸変性ポリブタジエン等のポリエン系重合体を用いる場合には、酸化性有機成分を0.1乃至10重量%の割合で配合することが上述した粒径及び粒度分布を得る上で好適である。

また、前述したように、機能性樹脂Bが酸化性有機成分及び触媒を含有するものである場合には、酸化性有機成分が樹脂Aから成る海部分には存在しないようにすることが透明性の観点から望ましいが、酸化性有機成分が樹脂Aから成る海部分に存在しないようにするには、酸化性有機成分と樹脂Aが反応しないものであることその他、混合方法、特に各成分の配合の順序が重要であり、前述したように、予め酸化性有機成分及び遷移金属を含有する機能性樹脂を混合しておき、その後樹脂Aと混合させることが特に望ましい。

上述した海島分散構造を有する中間層2中には、その海島分散構造や成形性を損なわない範囲で、種々の配合剤、例えば充填剤、着色剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、金属石

鹼やワックス等の滑剤、改質用樹脂乃至ゴム等を配合することもできる。

(層構成等)

本発明における包装用多層構造体は、代表的には、図6に示すような層構成を有するものであるが、勿論、このような層構成に限定されるものではなく、上述した海島分散構造を有する中間層2が、接着剤層等の格別の層を介さずに内外層1a, 1bに直接隣接している限りにおいて、例えば内外層1a, 1bと同種の樹脂層や、容器等を成形する工程で発生したスクラップ樹脂からなるスクラップ層などを、内外層1a, 1bの間に設けることもできるし、上述した海島分散構造を有する中間層2を複数層形成することも勿論可能である。

本発明の包装用多層構造体を構成する各層の厚みに制限はないが、一般に、内層1a又は外層1bの厚みは、10乃至1000 μ m、特に250乃至500 μ m、中間層2の厚みは、1乃至300 μ m、特に3乃至50 μ mの範囲にあるのがよい。

(包装用多層構造体の形態)

本発明の包装用多層構造体は、ボトル、カップ等の包装容器の他、フィルム、シート、ボトル乃至チューブ形成用パリソン乃至はパイプ、ボトル乃至チューブ形成用プリフォーム等の中間成形物の形を取ることができ、このような中間成形物を介して、最終的に、カップ、トレイ、ボトル、チューブ容器、パウチ、容器蓋等の包装材として使用に供される。

例えば、層の数に応じた数の押出機や射出機を用いて、それ自体公知の押出成形や射出成形し、必要により圧縮成形等を行って包装容器や中間成形物を成形することができる。この場合、本発明の包装用多層構造体は、接着剤層をまったく有してないため、用いる押出機や射出機の数が少なくてよく、生産コスト等の点で有利である。

中間成形物であるフィルムは、必要により二軸延伸することにより二軸延伸フィルムとして使用される。

パリソン、パイプ或いはプリフォームからのボトルの成形は、押出物を一對の割型でピンチオフし、その内部に流体を吹き込むことにより、容易に行うことができる。

また、パイプ或いはプリフォームを冷却した後、延伸温度に加熱し、軸方向に延伸すると共に、流体圧によって周方向にブロー延伸することにより、延伸ブローボトル等が得られる。

更に、フィルム乃至シートを、真空成形、圧空成形、張出成形、プラグアシスト成形等に付することにより、カップ形状、トレイ形状等の包装容器や、容器蓋が得られる。

また、フィルムは、種々の形態の包装袋（パウチ）として用いることができ、その製袋は、それ自体公知の方法で行うことができる。

本発明の包装用多層構造体は、特に酸素による内容物の香味低下を防止する容器として極めて有用である。

例えば、ビール、ワイン、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク等の飲料や、果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、乳製品、その他医薬品、化粧品、ガソリン等、酸素の存在で劣化を生じる種々の内容物を充填するための容器に適用される。

また本発明の包装用多層構造体は透明性にも優れているため、透明性の要求される包装容器にも好適に使用できる。

実施例

本発明を次の例によりさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に規制されるものではない。

[電子顕微鏡による相構造および接着性の評価]

多層フィルム、多層ボトルから、幅2 mm、長さ30 mmの試料片を切り出し、ウルトラミクロトームにて試料片断面を面出し後、真空中にて60秒、10 mAでPt蒸着し前処理した。走査型電子顕微鏡(JMS-6300F：日本電子(株)製)で加速電圧を3 kVにして前処理した試料片断面を観察し、相構造、ドメインの面積比(%)を評価した。

次に、内外層と中間層マトリックスに界面が確認されないこと(界面の有無)及び、内外層と中間層の間にカッターの刃を立てたときの層間剥離の有無を判断

指標とし、包材での接着性を評価した。

〔多層フィルムの酸素透過量測定〕

実施例 1 乃至 7 及び比較例 1、7 において、内容積 80 ml の酸素不透過性カップ状容器〔ハイレトフレックス：HR78-84 東洋製罐(株) 製・ポリプロピレン/スチール箔/ポリプロピレン製〕に、それぞれ得た多層フィルムにポリプロピレンをラミネートしてこれを蓋材として窒素雰囲気下でヒートシールした。このカップ状容器を 22℃ で 7 日間の期間保管し、小型高速ガスクロ (M200：日本タイラン(株)) を用いてカップ状容器内の酸素濃度を測定した。この酸素濃度から、酸素透過量を計算した。

〔多層ボトルの水中溶存酸素濃度測定〕

実施例 8 乃至 10 及び比較例 8、9 において、無酸素水製造器 (LOW DISSOLVED OXYGEN：三浦工業(株) 製) で無酸素水を作製し、準備した多層ボトル内に窒素ガスをフローさせながら、気泡が混入しないよう無酸素水を満注充填し、アルミ製キャップで密封した。22℃ 60% の恒温恒湿室に 2 週間保管した時の多層ボトル内水中溶存酸素濃度を水中溶存酸素濃度計 (oxygen indicator：orbisphere laboratories) で測定した。

〔溶融粘度の測定〕

溶融粘度測定装置 (CAPIROGRAPH 1B：(株) 東洋精機製作所製) を用いて測定温度 270℃、樹脂温度安定待ち時間 5 分、キャピラリー長 10 mm、キャピラリー一径 1.0 mm で溶融粘度を測定した。剪断速度 100 ~ 1000 sec^{-1} の範囲において、ブレンドする 2 種の樹脂の溶融粘度を比較した。

〔平均ドメイン径、ドメイン数の測定〕

走査型電子顕微鏡 (JMS-6300F：日本電子(株) 製) で観察した倍率が 3000 倍の多層フィルムまたはボトル (ネックリング下部乃至プリフォーム) の海島相構造の写真を用いて、上記写真内の総ドメイン数を数える。さらに島部に着目して、各ドメインの最長径と最短径を測定し、前記 (1) 及び (2) 式から平均ドメイン径とドメイン径の分布幅を表すパラメータ Q を求めた。

〔ヘイズの測定〕

ボトルは肩部から幅 40 mm、長さ 30 mm の試料片を層間剥離が起こらない

ように切り出し、 3×3 に延伸した多層フィルムも幅40mm、長さ30mmの試料片を切り出した。上記試料片をS&M COLOUR COMPUTER MODEL SM-4（スガ試験機（株）製）でHAZE（%）を測定した。

（実施例1）

機能性樹脂Bとして、ポリメタキシリレンアジパミド（MXD6）樹脂ペレット[6121:三菱瓦斯化学（株）製]を用い、ラボプラスミル〔（株）東洋精機製作所製〕を使用し、内外層用押出機に 150°C —4h乾燥処理を行ったポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂[RT543C:日本ユニペット（株）製]を、中間層用押出機に上記機能性樹脂Bと、 150°C —4h乾燥処理を行った樹脂Aのポリエチレンテレフタレート樹脂[RT543C:日本ユニペット（株）製]の重量比50:50のドライブレンド物を用い、各層 $100\mu\text{m}$ の2種3層フィルムを成形温度 270°C にて製膜した。この多層フィルム断面の電子顕微鏡観察による相構造を観測し、層間剥離の有無を評価した。

また、これを蓋材として用い、上記ポリプロピレンシートをヒートシール層としてヒートシールを行い、 22°C 7日間目での酸素透過量を測定し、酸素バリアー性を評価した。

さらに、上記ドライブレンドに用いた2種類の樹脂については、熔融粘度を測定した。

（実施例2）

機能性樹脂Bとして、エチレン含有率が32モル%のエチレン—ビニルアルコール共重合体（EVOH）[EP-F101B:クラレ（株）製]を用い、樹脂Aとの重量比を30:70のドライブレンド物としたこと以外は、実施例1と同様に2種3層フィルム及び蓋材の作製、電子顕微鏡観察、バリアー性の評価、熔融粘度の測定を行った。

（実施例3）

機能性樹脂Bとして、ポリメタキシリレンアジパミド（MXD6）樹脂ペレット[6007:三菱瓦斯化学（株）製]にネオデカン酸コバルト[DICANATE5000:大日本インキ化学工業（株）製]をコバルト換算量で400ppm付着させ2軸押出し機で熔融混練し、酸素吸収性樹脂組成物ペレットを作成した以外は、実施例1と同

様に熔融粘度の測定、2種3層フィルム及び蓋材の作製、電子顕微鏡観察、バリアー性の評価を行った。

(実施例4)

機能性樹脂Bとして、防湿包装開封直後の末端アミノ基濃度が $87\text{ eq}/106\text{ g}$ であるポリメタキシリレンアジパミド樹脂[T-600:東洋紡績(株)製]を基材とし、液状無水マレイン酸変性ポリブタジエン[M-2000-20:日本石油化学(株)製]を5重量%、ネオデカン酸コバルト[DICNATE5000:大日本インキ化学工業(株)製]を金属換算で 350 ppm 含有する酸素吸収性樹脂組成物を混練し、酸素吸収性樹脂組成物ペレットを作成した以外は、実施例1と同様に2種3層フィルム及び蓋材の作製、電子顕微鏡観察、バリアー性の評価、熔融粘度の測定を行った。

さらに、本実施例では、他に電子顕微鏡写真より平均ドメイン径及びパラメータQを求めた。

次いで、上記2種3層多層フィルムを2軸延伸機[(株)東洋精機製作所製]にて縦3倍、横3倍に 105°C 延伸速度 $20\text{ m}/\text{min}$ で2軸延伸し、多層フィルムのHAZEを測定した。

そして、その片面に接着剤[TM-280[東洋モートン(株)製]:CAT-RT3[東洋モートン(株)製]:酢酸エチル(68.0:6.1:62.6)の混合溶液]を介して厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレンシート[トレファンN0:東レ合成フィルム(株)製]をラミネートしてこれを蓋材とし、上記ポリプロピレンシートをヒートシール層としてヒートシールを行い、 22°C 7日間目での酸素透過量を測定し、酸素バリアー性を評価した。

(実施例5)

中間層に機能性樹脂Bと樹脂Aの重量比が40:60のドライブレンド物を用いた以外は、実施例4と同様に熔融粘度の測定、2種3層フィルム及び蓋材の作製、HAZEの測定、電子顕微鏡観察、平均ドメイン径及びパラメータQの算出、バリアー性の評価を行った。

(実施例6)

中間層に機能性樹脂Bと樹脂Aの重量比が30:70のドライブレンド物を用

いた以外は、実施例 4 と同様に溶融粘度の測定、2 種 3 層フィルム及び蓋材の作製、H A Z E の測定、電子顕微鏡観察、平均ドメイン径及びパラメータ Q の算出、バリアー性の評価を行った。

(実施例 7)

中間層に機能性樹脂 B と樹脂 A の重量比が 20 : 80 のドライブレンド物を用いた以外は、実施例 4 と同様に溶融粘度の測定、2 種 3 層フィルム及び蓋材の作製、H A Z E の測定、電子顕微鏡観察、平均ドメイン径及びパラメータ Q の算出、バリアー性の評価を行った。

(実施例 8)

内外層 P E T 用射出機 (a)、中間層 P E T 用射出機 (b)、機能性中間層用射出機 (c) の 3 台の射出機を備えた共射出成形機を用い、a、b には 150℃ - 4 h 乾燥処理を行ったポリエチレンテレフタレート [RT543C : 日本ユニペット (株) 製]、c に実施例 4 の中間層用押出機で用いた機能性樹脂 B と樹脂 A から成るドライブレンド物を供給して、内外層および中間層が P E T 層、それらの間が機能性中間層である 2 種 5 層の多層プリフォームを逐次射出成形した。プリフォーム重量は 26.5 g、そのうち機能性中間層は 3 重量%とした。得られたプリフォームを二軸延伸ブロー成形して 2 種 5 層多層ボトルを作成し、無酸素水充填後 22℃、60% で 14 日保存した後、容器内の水中溶存酸素濃度を測定した。また、多層ボトルプリフォーム断面の電子顕微鏡観察を行い、平均ドメイン径及びパラメータ Q を求めた。ボトル肩部の H A Z E を測定した。

(実施例 9)

中間層に機能性樹脂 B と樹脂 A の重量比が 40 : 60 のドライブレンド物を用いた以外は、実施例 8 と同様に多層ボトルに無酸素水充填後 22℃、60% で 14 日保存した後、容器内の水中溶存酸素濃度を測定した。また、実施例 8 と同様に多層ボトルプリフォーム断面の電子顕微鏡観察を行い、平均ドメイン径及びパラメータ Q を求めた。ボトル肩部の H A Z E を測定した。

(実施例 10)

中間層に機能性樹脂 B と樹脂 A の重量比が 30 : 70 のドライブレンド物を用いた以外は、実施例 8 と同様に多層ボトルに無酸素水充填後 22℃、60% で 1

4日保存した後、容器内の水中溶存酸素濃度を測定した。また、実施例8と同様に多層ボトルプリフォーム断面の電子顕微鏡観察を行い、平均ドメイン径及びパラメータQを求めた。ボトル肩部のHAZEを測定した。

(比較例1)

中間層にPETのみを用いた以外は、実施例1と同様に2種3層フィルム及び蓋材の作製、電子顕微鏡観察、バリアー性の評価を行った。

尚、本比較例においては、樹脂Aと機能性樹脂BがいずれもPETであるため溶融粘度の測定は行わなかった。

(比較例2)

中間層にポリエチレン(PE) [スミカセン L705、住友化学(株)製] とポリエチレンテレフタレート樹脂 [RT5430: 日本ユニペット(株)製] の重量比50:50のドライブレンド物を用いた以外は、実施例1と同様に溶融粘度の測定、2種3層フィルム、蓋材を作製し、層間剥離を評価した。

(比較例3)

中間層にポリプロピレン(PP) [ノバックPP FG3D、日本ポリケム(株)製] とポリエチレンテレフタレート樹脂 (RT5430: 日本ユニペット(株)製) の重量比50:50のドライブレンド物を用いた以外は、実施例1と同様に溶融粘度の測定、2種3層フィルム、蓋材を作製し、層間剥離を評価した。

(比較例4)

中間層にポリメタキシリレンアジパミド (MXD6) 樹脂ペレット [T-600: 日本ユニペット(株)製] とポリエチレンテレフタレート樹脂 [RT5430: 日本ユニペット(株)製] の重量比50:50のドライブレンド物を用いた以外は、実施例1と同様に溶融粘度の測定、2種3層フィルム、蓋材を作製し、層間剥離を評価した。

(比較例5)

内外層にポリエチレン(PE) [スミカセン L705、住友化学(株)製] を用い、内外層用押出機温度を230℃とした以外は、実施例4と同様に溶融粘度の測定、2種3層フィルム、蓋材を作製し、層間剥離を評価した。

(比較例6)

内外層にポリプロピレン(PP) [ノバックPP FG3D、日本ポリケム(株)

製]を用い、内外層用押出機温度を230℃とした以外は、実施例4と同様に溶融粘度の測定、2種3層フィルム、蓋材を作製し、層間剥離を評価した。

(比較例7)

中間層に機能性樹脂Bと樹脂Aの重量比が10:90のドライブレンド物を用いた以外は、実施例4と同様に溶融粘度の測定、2種3層フィルム及び蓋材の作製、HAZEの測定、電子顕微鏡観察、平均ドメイン径及びパラメータQの算出、バリアー性の評価を行った。

(比較例8)

バリアー層用射出機にポリメタキシリレンアジパミド(MXD6)樹脂ペレット(T-600:日本ユニペット(株)製)とポリエチレンテレフタレート樹脂(RT5430:日本ユニペット(株)製)の重量比50:50のドライブレンド物を用いること以外は、実施例8と同様にボトルプリフォーム断面の電子顕微鏡観察を行い、内外層と中間層マトリックスの界面の有無を確認した。

本比較例においては、上記電子顕微鏡観察によって、内外層と中間層マトリックスに界面が確認されることから接着性がないことが明らかなため、容器内の水中溶存酸素濃度の測定、平均ドメイン径及びパラメータQの算出、ボトル肩部のHAZEの測定は不要とした。

(比較例9)

中間層に機能性樹脂Bと樹脂Aの重量比が60:40のドライブレンド物を用いた以外は、実施例8と同様に多層ボトルに無酸素水充填後22℃、60%で14日保存した後、容器内の水中溶存酸素濃度を測定した。また、実施例8と同様に多層ボトルプリフォーム断面の電子顕微鏡観察を行い、平均ドメイン径及びパラメータQを求めた。ボトル肩部のHAZEを測定した。

表 1

| | 内外層 | 海部分 の樹脂 (樹脂A) | 海部分 の組成 (面積%) | 島部分の樹脂 (樹脂B) (注1) | 容器形状 | 包材での 接着性 | 酸素透過量 (cc/day/m ²) | 水中溶存 酸素量 (ppb: 22°C、 2週間) | 粘度 | 平均ドメ イン径 (μm) | パラメー ターQ | HAZE |
|-------|-----|---------------------|---------------------|----------------------|------|-------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------|---------------------|-------------|------|
| 実施例1 | PET | PET | 43 | MXD6 | フィルム | ○ | 51.5 | — | A < B | — | — | — |
| 実施例2 | PET | PET | 66 | EVOH | フィルム | ○ | 45.0 | — | A > B | — | — | — |
| 実施例3 | PET | PET | 43 | MXD6/Co | フィルム | ○ | 40.5 | — | A < B | — | — | — |
| 実施例4 | PET | PET | 42 | MXD6/MA-Pbd/Co | フィルム | ○ | 21 | — | A < B | 3.2 | 0.71 | 18.4 |
| 実施例5 | PET | PET | 54 | MXD6/MA-Pbd/Co | フィルム | ○ | 32.0 | — | A < B | 2.4 | 0.68 | 19.8 |
| 実施例6 | PET | PET | 68 | MXD6/MA-Pbd/Co | フィルム | ○ | 46.8 | — | A < B | 1.3 | 0.85 | 10.9 |
| 実施例7 | PET | PET | 77 | MXD6/MA-Pbd/Co | フィルム | ○ | 62.7 | — | A < B | 1.03 | 0.80 | 12.9 |
| 実施例8 | PET | PET | 32 | MXD6/MA-Pbd/Co | ボトル | ○ | — | 377 | A < B | 1.6 | 0.69 | 18.2 |
| 実施例9 | PET | PET | 42 | MXD6/MA-Pbd/Co | ボトル | ○ | — | 239 | A < B | 1.6 | 0.74 | 15.3 |
| 実施例10 | PET | PET | 51 | MXD6/MA-Pbd/Co | ボトル | ○ | — | 254 | A < B | 1.1 | 0.81 | 14.2 |
| 比較例1 | PET | PET | 100 | PET | フィルム | ○ | 99.3 | — | — | — | — | — |
| 比較例2 | PET | PE | 40 | PET | フィルム | × | — | — | A < B | — | — | — |
| 比較例3 | PET | PP | 41 | PET | フィルム | × | — | — | A < B | — | — | — |
| 比較例4 | PET | MXD6 | 58 | PET | フィルム | × | — | — | A > B | — | — | — |
| 比較例5 | PE | PET | 42 | MXD6/MA-Pbd/Co | フィルム | × | — | — | A < B | — | — | — |
| 比較例6 | PP | PET | 42 | MXD6/MA-Pbd/Co | フィルム | × | — | — | A < B | — | — | — |
| 比較例7 | PET | PET | 83 | MXD6/MA-Pbd/Co | フィルム | ○ | 96.5 | — | A < B | 0.91 | 0.88 | 11.1 |
| 比較例8 | PET | MXD6 | 58 | PET | ボトル | × | — | — | A > B | — | — | — |
| 比較例9 | PET | PET | 11 | MXD6/MA-Pbd/Co | ボトル | ○ | — | 346 | A < B | 4.3 | 0.58 | 31.2 |

注1) MA-Pbd: 無水マレイン酸変性ポリブタジエン

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも内外層と中間層とから形成され、該中間層は、海部分を構成する樹脂Aと島部分を構成する機能性樹脂Bとからなり、且つ中間層の断面における海部分の占有面積が80%以下である海島構造を有しているとともに、内外層が上記樹脂Aに対して接着性を有する樹脂であることを特徴とする包装用多層構造体。

2. 前記島部分の下記式(1)及び(2)

$$r = \sum_{i=1}^n r_i / n \quad \cdots (1)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_i \cdot \ln Q_i / \ln (1/n) \quad \cdots (2)$$

但し、 r_i はドメイン径、 n はドメイン数を示し、ドメイン径 r_i はドメインの短径 a_i 、ドメインの長径 b_i として $r_i = (a_i + b_i) / 2$ であり、

$$Q_i = \pi (r_i / 2)^2 / (\sum_{i=1}^n \pi (r_i / 2)^2) \text{ をそれぞれ表す、}$$

で表わされる、平均ドメイン径 r が3.5 μm 未満且つ分散パラメータ Q が0.68より大きい請求項1記載の包装容器。

3. 前記樹脂Aがポリエステルである請求項1記載の包装用多層構造体。

4. 前記機能性樹脂Bがガスバリアー性樹脂である請求項1記載の包装用多層構造体。

5. 中間層が酸素吸収能を有する請求項1記載の包装用多層構造体。

6. 前記機能性樹脂Bが酸化性有機成分及び触媒を含有する請求項5記載の包装用多層構造体。

7. 前記酸化性有機成分が樹脂Aから成る海部分に存在しない請求項6記載の

包装用多層構造体。

8. 前記機能性樹脂 B が樹脂 A に対して相対的に高い溶融粘度を有するものである請求項 1 記載の包装用多層構造体。

図 1

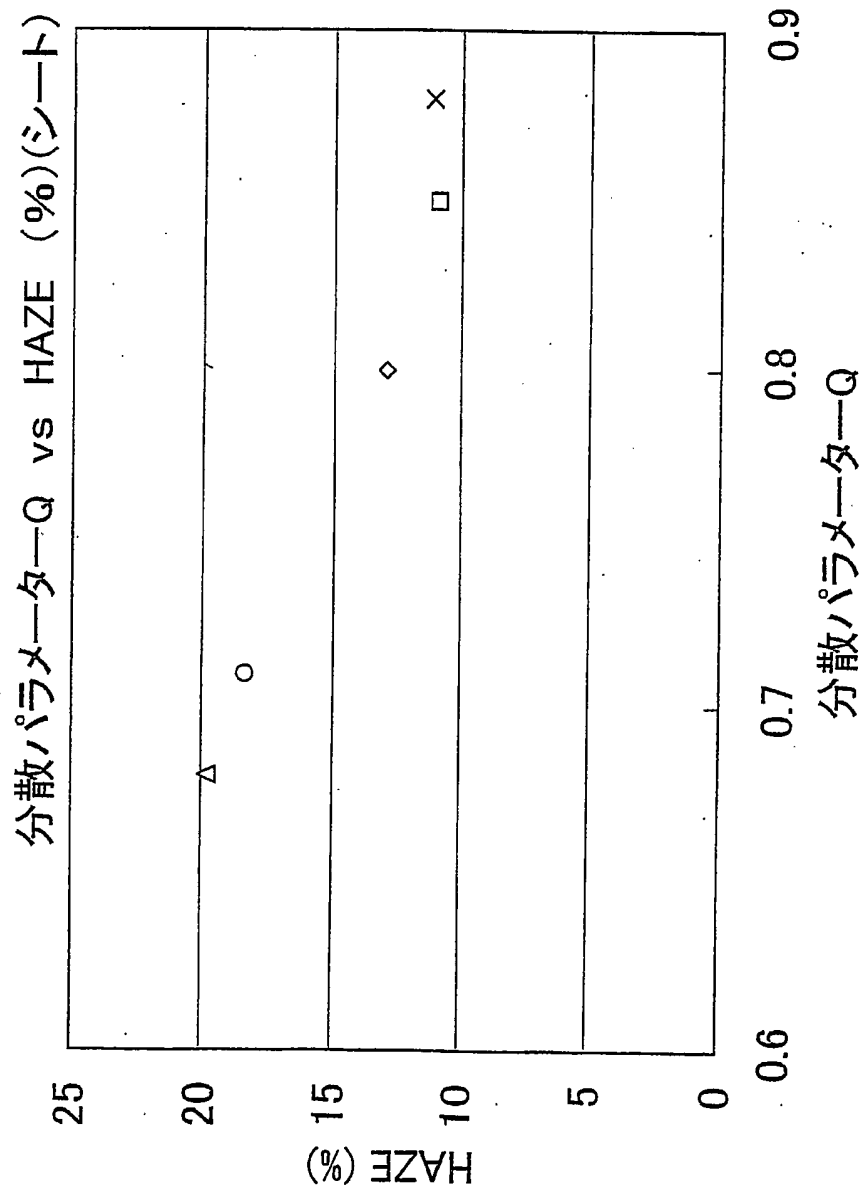


図 2

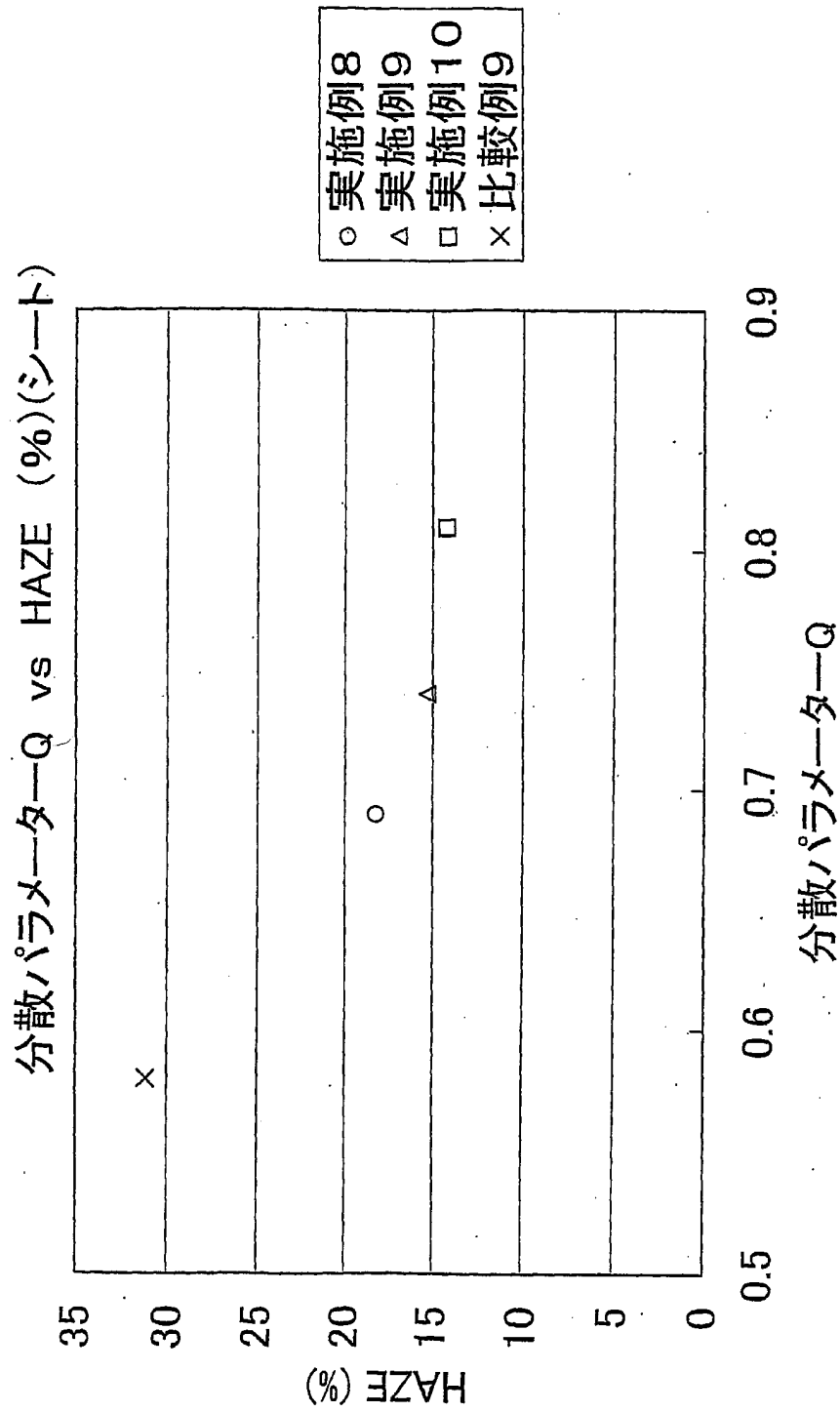
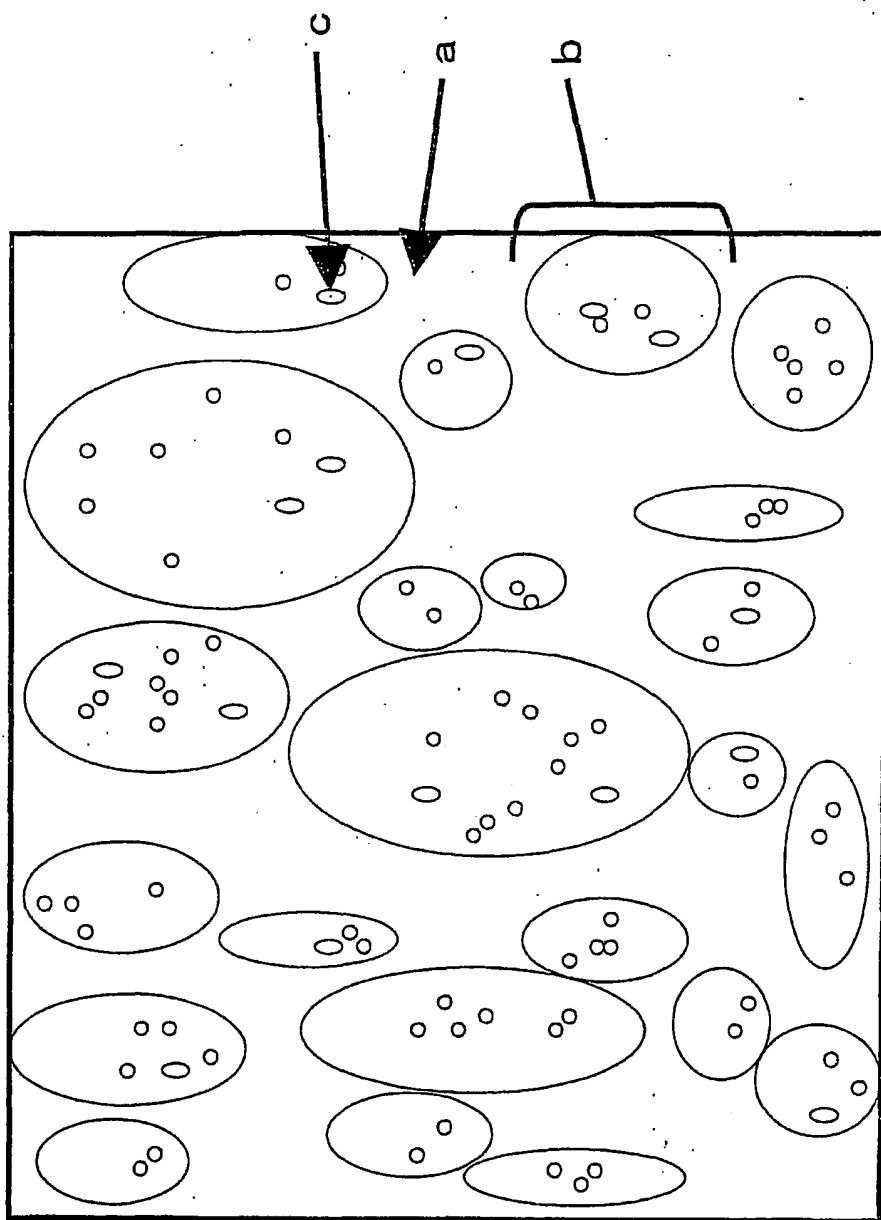


図 3



4

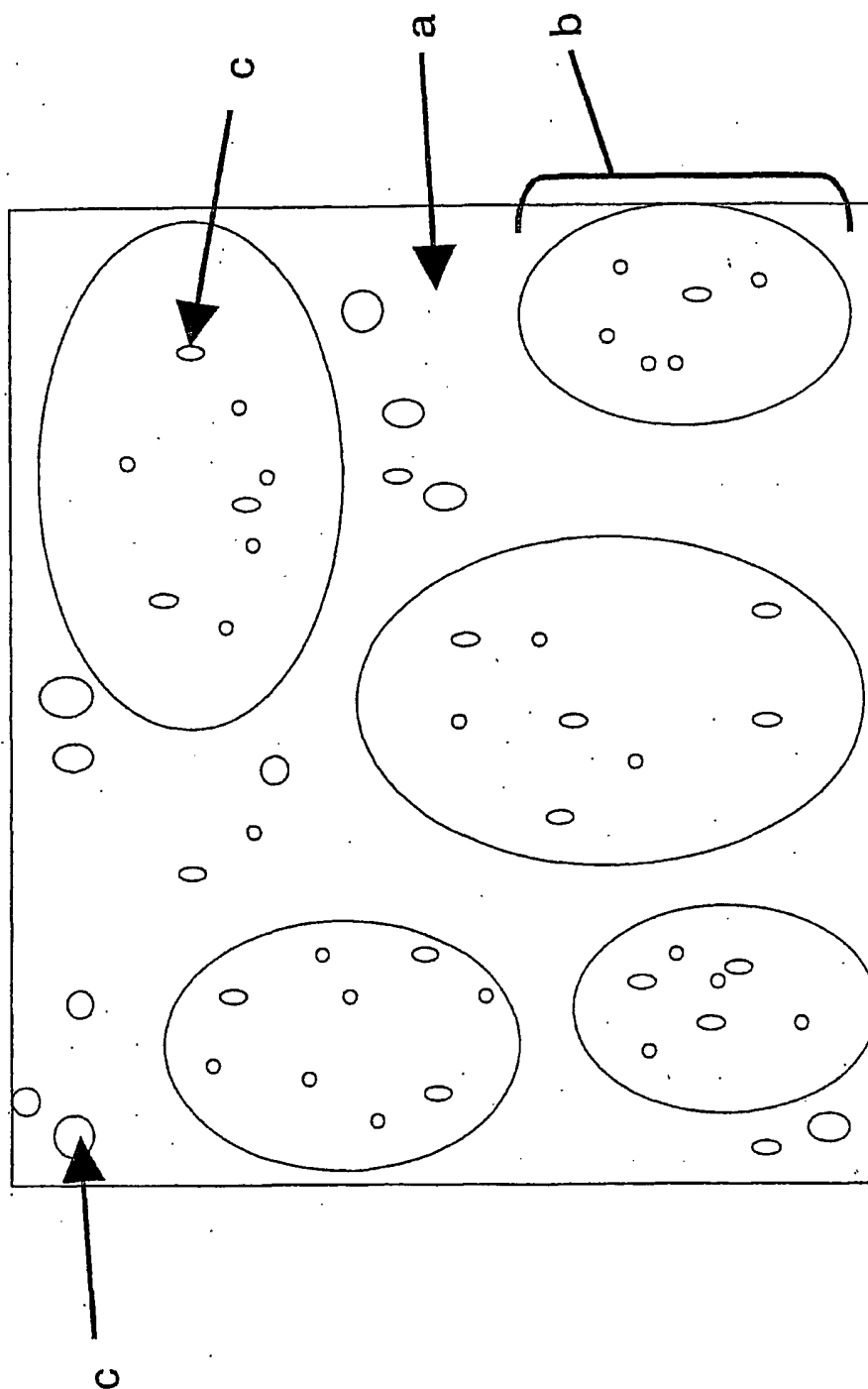
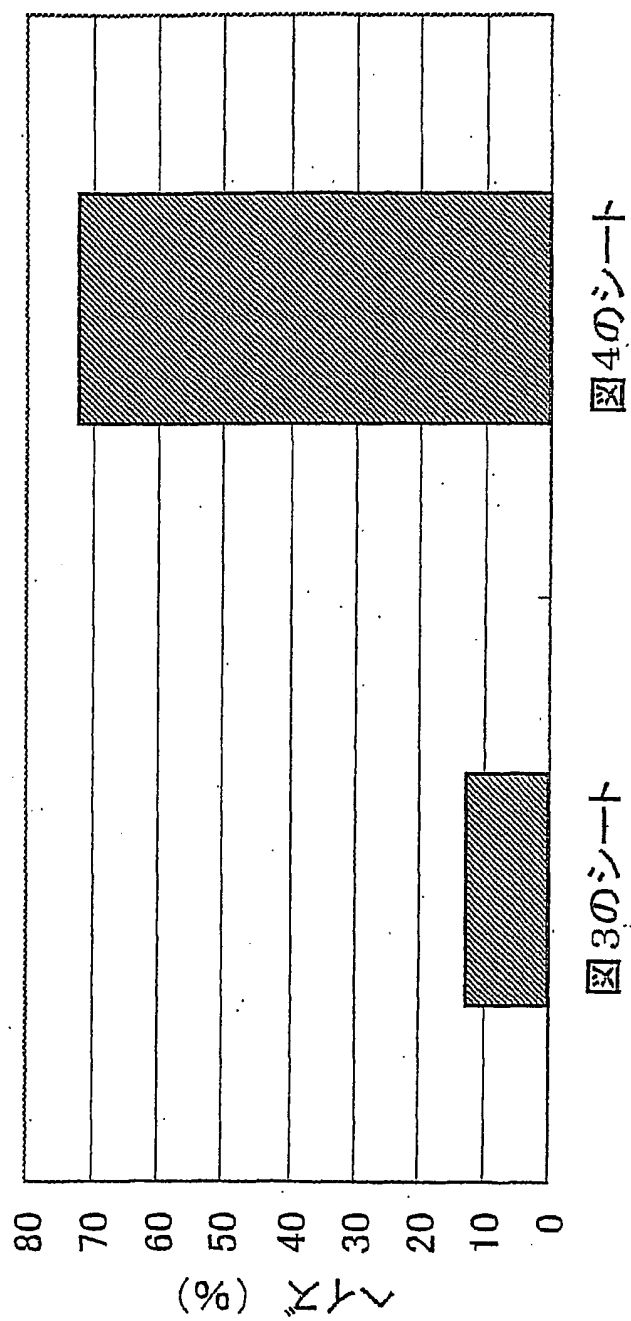
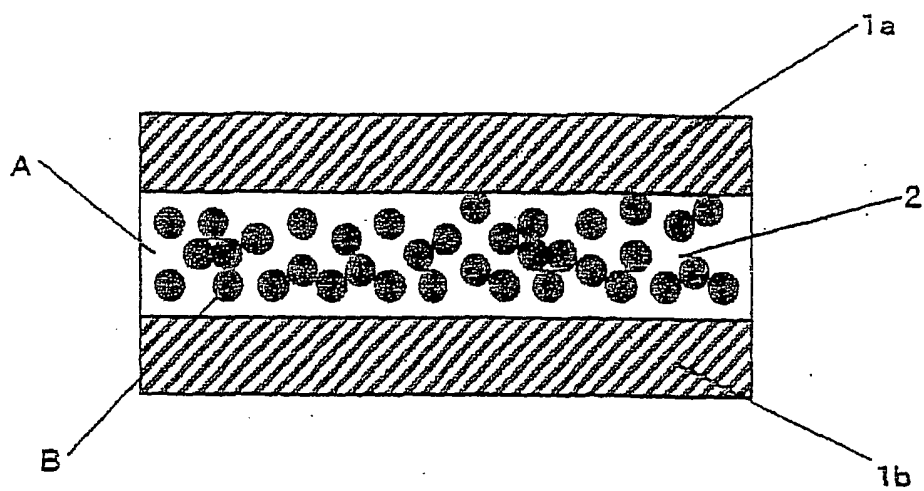


図 5



6



OLD/ 04 NOV 2005

00335612

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X Y | JP 8-25220 B (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 13 March, 1996 (13.03.96), All references; particularly, comparative example & EP 278403 A2 & US 4994313 A | 1-4, 8 5-7 |
| X Y | JP 2001-164002 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), Comparative example 1 (Family: none) | 1-4, 8 5-7 |
| Y | JP 2002-241608 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), All references & EP 1213326 A1 & US 2002/115768 A & US 2002/146527 A | 5-7 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
11 August, 2004 (11.08.04)

Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2-500846 A (CMB Packaging (UK) Ltd.), 22 March, 1990 (22.03.90), & WO 89/01012 A | 5-7 |
| Y | JP 3-505843 A (A/S Hastrup Plastic), 19 December, 1991 (19.12.91), & WO 90/00578 A | 5-7 |
| X | JP 2001-302918 A (Toray Industries, Inc.), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims 1, 10 to 12 (Family: none) | 1-4, 8 |
| X | JP 2003-12944 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims & US 2002/115768 A & US 2002/146527 A & EP 1213326 A & EP 1253171 A | 1-8 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B 32 B 27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B 32 B 1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X Y | J P 8-25220 B (三菱瓦斯化学株式会社) 1996.03.13 全文献、特に比較例 & E P 278403 A2 & U S 4994313 A | 1-4, 8 5-7 |
| X Y | J P 2001-164002 A (ダイセル化学工業株式会社) 2001.06.19 比較例1 (ファミリーなし) | 1-4, 8 5-7 |
| Y | J P 2002-241608 A (東洋製罐株式会社) 2002.08. 28 全文献 & E P 1213326 A1 & U S 200 2/115768 A & U S 2002/146527 A | 5-7 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4 S

9 1 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 2-500846 A (シーエムビー パツケイジング (ユーケー) リミテド) 1990.03.22 & WO 89/0101 2 A | 5-7 |
| Y | JP 3-505843 A (アー/エス・ハウストルツプ・プラ スティーク) 1991.12.19 & WO 90/00578 A | 5-7 |
| X | JP 2001-302918 A (東レ株式会社) 2001.10.31 請求項1, 10-12 (ファミリーなし) | 1-4, 8 |
| X | JP 2003-12944 A (東洋製罐株式会社) 2003.01.15 特許請求の範囲 & US 2002/115768 A & US 2002/146527 A & EP 1213326 A & EP 1253171 A | 1-8 |